多体系の基底エネルギーと波動函数の対称性について

物性理論研究室

多体系の基底エネルギーと波動函数の対称性について

物性理論研究室（名大理）

（7月4日受理）

定理　Nケの粒子の系があり、そのハミルトニアンは粒子の交換について対称である。そのとき、波動函数の対称性について制限せずに求めた最低エネルギーは、波動函数がすべての粒子の座標の交換について対称であるとして求めた基底エネルギーに等しい。

このような定理は一般に成り立つでしようか？例えば、ハミルトニアンが同じならフエルミ粒子系の基底エネルギーは、ボーズ粒子系の基底エネルギーより低くはなり得ないということです。それは、自由粒子系について言えば、全く自明です。相互作用のある粒子系についても、波動函数が対称だと言うことは、波動函数に node がなく、それだけ運動エネルギーが小さくなるということですから、成り立ちそうに思われます。しかし、ハミルトニアンについて、なんら物理的な制限なしで一般に成り立つ定理であるのかどうかとなると、決して自明ではないようです。

このようなことは、教科書なり論文なり、何処かに書かれていてよさそうに思いますが、私たちは今まで、文献の中でこういう定理が証明してあるのに出会つたことがありません。このような定理を自明なこととして使つている例はあります。Feynman の液体ヘリウムに関する有名な論文のなかで、He^4 の中に一ケのHe^3が入つた場合を論じていますが、そこでは質量の差を無視すれば、基底状態の波動函数はHe^4だけの場合の基底状態の波動函数でHe^4の座標の一つをHe^3の座標でおきかえたものになるとしています。これなど、上の定理の応用例といつてよいでしよう。

書いてある証明が見つからないから、自分で証明してみようということになりました。以下、簡単な場合から一段ずつ話を進めていきます。私たちが、私たちなり

の結論を得るまでにたどつた道筋に忠実にしたがつて書いていこうというわけです。（── というわけですので、やや話が長くなるのはお許し下さい。）

r° 三次元、中心力で相互作用する二粒子

この場合は、重心座標と相対座標にわけると、基底状態では重心は止つていますから、相対座標のみについて考えればよいことになります。エネルギー固有値を決める方程式は m を reduced mass として

$$\left[-\frac{1}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+v(x)+\frac{\ell(\ell+1)}{2mx^2}\right]\chi(x)=E\chi(x) \qquad (1)$$

$$\chi(0)=0$$

です。ここで、$\ell \neq 0$ なら遠心力のポテンシャル $\ell(\ell+1)/2mx^2$ はつねに正です。そこで、

「Lemma ハミルトニアン H_1 H_2 があり、H_1-H_2 は座標のみの函数で、つねに正であれば H_1, H_2 の基底エネルギー E_1, E_2 は $E_1>E_2$ となる。」

が正しければ、(1)で $\ell=0$ の場合を H_2 ，$\ell\neq 0$ の場合を H_1 とすれば $H_1-H_2>0$ が成り立つて基底状態は $\ell=0$ であることは明かです。すなわち基底状態の波動函数は粒子の交換について対称です。

（Lemma の証明）H_1 の基底状態の波動函数を ϕ_1 としますと、

$$\langle\phi_1|H_2|\phi_1\rangle=\langle\phi_1|H_1|\phi_1\rangle+\langle\phi_1|H_2-H_1|\phi_1\rangle$$

$$=E_1-\langle\phi_1|H_1-H_2|\phi_1\rangle$$

$$<E_1$$

最後の不等式は$\langle \phi_1 | H_1 - H_2 | \phi_1 \rangle = \int (H_1 - H_2) |\phi_1|^2 d\tau > 0$ から明かです。一方変分原理により

$$\langle \phi_1 | H_2 | \phi_1 \rangle \geqq E_2$$

$$\therefore \quad E_1 > E_2$$

2° 一次元の二粒子

上の証明では、問題が三次元であるための遠心力が出てくることが本質的に重要でした。遠心力のない一次元の問題ではどうなるでしょうか？ちよつと考えると、$x_1 \sim x_2$（x_1, x_2 は二粒子の座標）の付近で強い反撥力が働くときには、波動函数が反対称になつて、自然に粒子が近づくのを避けた方がエネルギーが低くなるような気がしないでもありません。しかし、その可能性がないことはつぎのようにして示されます。

$x \equiv x_1 - x_2$ とおきますと、問題のハミルトニアンは、

$$H = -\frac{1}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x), \qquad V(x) = V(-x) \tag{2}$$

です。いま$V(x)$ が$x \simeq 0$ の付近に強いポテンシャル・バリヤーをもつとしましよう。（図１）

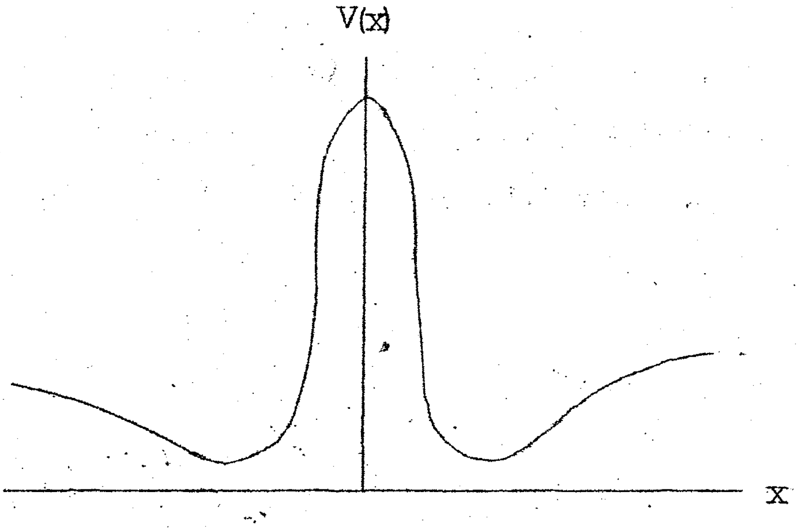

図 1

この場合、第0近似としては$x>0$ に局在した状態$\phi_+(x)$と、$x<0$ に局在した状態$\phi_-(x)\equiv\phi_+(-x)$は縮退します。そこでポテンシャル・バリヤーを$-\delta v$（$\delta v>0$）だけ変化させますと、この縮退はとれますが、そのときの波動函数とエネルギーを決める式は

$$\phi(x)=c_+\phi_+(x)+c_-\phi_-$$

とおいて、

$$(E_0-E)c_+-\langle\phi_+|\delta v|\phi_-\rangle c_-=0$$

$$-\langle\phi_-|\delta v|\phi_+\rangle c_++(E_0-E)c_-=0$$

です。det.$=0$ よりエネルギーは、

$$E=E_0\pm|\langle\phi_+|\delta v|\phi_-\rangle|$$

です。バリヤーの所では$\phi_+(x)\,\phi_-(x)>0$ でしようから、$\langle\phi_+|\delta v|\phi_-\rangle\geq0$です。これから、エネルギーの低い方が$C_+=c_-$すなわち、波動函数が対称になつていることがわかります。

(2)のハミルトニアンについては、つぎのようにすれば、もつと一般的に定理が証明できます。

いま、波動函数を対称と制限した時の基底状態の波動函数とエネルギーを$\phi_S(x)$，E_S，反対称と制限した時のそれを$\phi_A(x)$，E_A とします。そこで、ϕ_Aからつぎのようにして、無理に対称な函数$\overline{\phi}_S$ をつくつてみます。（図2）

$$\overline{\phi}_S(x)=\begin{cases}\phi_A(x) & x>0\\ -\phi_A(x) & x<0\end{cases}\qquad(3)$$

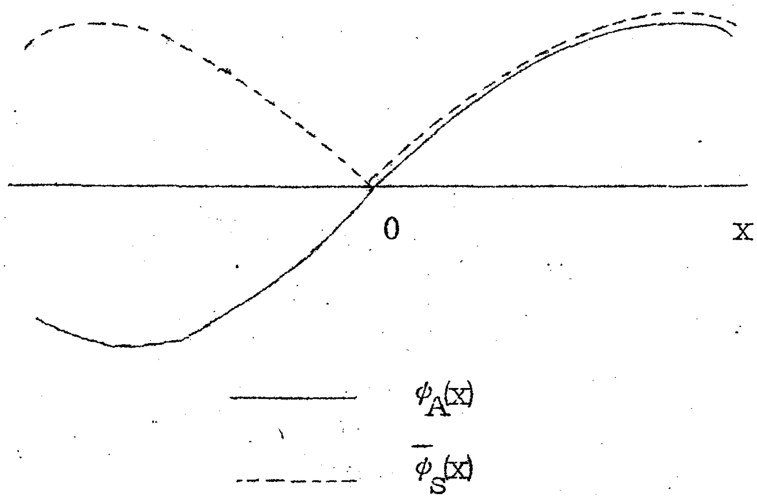

図　2

$\bar{\phi}_S(x)$は一般に原点で微係数が不連続です。$\bar{\phi}_S$ でHの期待置を求めてみましょう。積分をx>0 の領域と、x<0 の領域と原点の近傍の三つに分けますと、

$$<\bar{\phi}_S|H|\bar{\phi}_S> = \int_{-\infty}^{-\varepsilon}\left[-\phi_A(x)\right]H\left[-\phi_A(x)\right]dx + \int_{\varepsilon}^{\infty}\phi_A(x)H\phi_A(x)dx$$

$$+\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon}\bar{\phi}_S(x)H\bar{\phi}_S(x)dx \qquad (\varepsilon\to+0)$$

$\phi_A(x)$はHの固有函数ですから、第一項、第二項は簡単で、$\varepsilon\to+0$ の時E_A を与えます。第三項でポテンシャルをはさんだ項は、$\varepsilon\to+0$ で消えて、結局

$$<\overline{\varphi}_S|H|\overline{\varphi}_S>=E_A-\frac{1}{2m}\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon}\overline{\varphi}_S(x)\frac{d^2}{dx^2}\overline{\varphi}_S(x)dx \tag{4}$$

が得られます。$d\overline{\varphi}_S(x)/dx$ は原点で不連続ですから、$d^2\overline{\varphi}_S(x)/dx^2$ はδ函数にになります。すなわち、

$$\frac{d^2\overline{\varphi}_S(x)}{dx^2}=2\left(\frac{d\phi_A}{dx}\right)_0\delta(x)$$

です。したがって(4)の第二項の積分は

$$2\left(\frac{d\phi_A}{dx}\right)_0\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon}\overline{\varphi}_S(x)\delta(x)\,dx=2\left(\frac{d\phi_A}{dx}\right)_0\overline{\varphi}_S(0)$$

$$=0$$

となつて消えます。

$$\therefore<\overline{\varphi}_S|H|\overline{\varphi}_S>=E_A. \tag{5}$$

一方、対称な函数の範囲ではE_Sが一番低かつたのですから、変分原理から、

$$<\overline{\varphi}_S|H|\overline{\varphi}_S>\geqq E_S$$

$$\therefore E_A\geqq E_S \tag{6}$$

これでハミルトニアン(2)については定理が証明されました。

ところで、これは話の本筋とは直接関係はありませんが、上の逆はどうなるでしょうか？ ϕ_S から無理に反対称な函数をつくつてみましょう。（図３）

$$\bar{\varphi}_A(x) = \begin{cases} \varphi_S(x) & x > 0 \\ -\varphi_S(x) & x < 0 \end{cases}$$

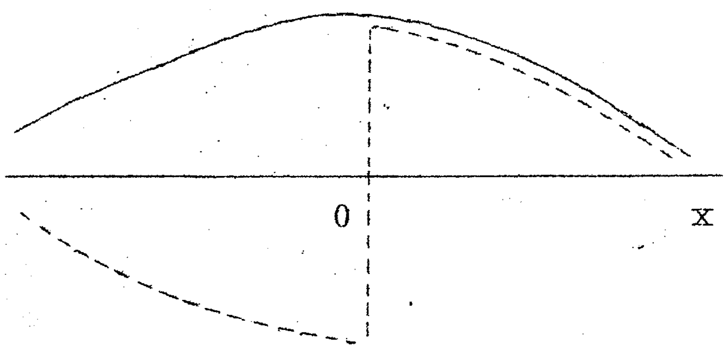

図　3

前と同様にして、

$$<\bar{\varphi}_A | H | \bar{\varphi}_A> = E_S - \frac{1}{2m}\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \bar{\varphi}_A(x) \frac{d^2}{dx^2} \bar{\varphi}_A(x)\, dx$$

ここで $\bar{\varphi}_A$ は一般に原点で函数の値が不連続です。したがつて $d\bar{\varphi}_A(x)/dx \propto \delta(x)$, $d^2\bar{\varphi}_A(x)/dx^2 \propto \delta'(x)$ で第二項の積分は

$$2\varphi_S(0)\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \bar{\varphi}_A(x)\ \delta'(x)dx = -2\varphi_S(0)\left(\frac{d\bar{\varphi}_A}{dx}\right)_0$$

となつて、これは負で発散します。ですからこの場合は(5)に対応した関係は得られず、(6)の逆は成り立ちません。ただし、もし $\varphi_S(0) = 0$ となつておれば、$\bar{\varphi}_A(x)$ は函数の値が不連続ではなくなり、$E_S \geqq E_A$ が証明されます。すなわち、$\varphi_S(0) = 0$ なら $E_A = E_S$ です。これは限点に無限大のポテンシャル・バリヤーがある場合に当るわけで、対称・反対称が縮退するのは当然でしょう。

3° Nケの粒子系

上の証明は、実は次元数，粒子数をふやした場合にも拡張することができます。

一般に、粒子が電荷をもち磁場がかかつている場合も考えて、Nケの粒子系のハミルトニアンが

$$H = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N}\left(i\nabla_i - \frac{e}{c}A(x_i)\right)^2 + v(x_1\ x_2 \cdots x_N) \tag{7}$$

と与えられたとしましよう。ポテンシヤル v は x_1，x_2，… x_Z の交換について対称です。v に translational symmetry は仮定しませんから、外力のポテンシヤルがあつてもよく、また相互作用は二体力と限りません。

さて、このハミルトニアンで波動函数の対称性についての制限をせずに得られる最低エネルギーを E_0，その波動函数を $\varphi_0(x_1\ x_2 \cdots x_N)$ とします。$x_1 \cdots x_N$ の中に、その交換について φ_0 が対称にも反対称にもなつていないような対 (x_i，x_j) があれば、そのような対について φ_0 を対称化することは容易です。$\varphi_0(\cdots x_i \cdots x_j \cdots) + \varphi_0(\cdots x_j \cdots x_i \cdots)$ をとればよろしいわけです。したがつて、最初から φ_0 には対称でも反対称でもない座標の対は含まれていないと仮定して一般性を失いません。

つぎに二体の時にやつたと同じように、φ_0 から無理にすべての座標の交換について対称な函数 $\overline{\varphi}_S(x_1 \cdots x_N)$ を作り出します。φ_0 は、例えばそれを x_1 の函数として見ますと、$x_1 = x_i$ (x_i は x_1 と交換した時 φ_0 が反対称になる相手) を通る $\varphi_0 = 0$ となる modal plane をもち、その両側で符号を変えます。このような函数 φ_0 をその nodal plane の所で折り返して対称な函数 $\overline{\varphi}_S$ を作るのですが、それにはつぎのようにします。$x_1 \cdots\cdots x_N$ がある値 $x_1^0 \cdots\cdots x_N^0$ をとる所で $\overline{\varphi}_S = \varphi_0$ と定義し、あとは $x_1 \cdots\cdots x_N$ を連続的に変えていつて φ_0 を反対称にしている対が nodal plane を越える毎に φ_0 に (-1) をかけたものを $\overline{\varphi}_S$ とします。すなわち

$$\overline{\varphi}_S(x_1 \cdots\cdots x_N) = (-1)^p\, \varphi_s(x_1 \cdots\cdots x_N) \tag{8}$$

ただし、pはNケの座標を$x_1^0 \cdots x_1^N$ から$x_1 \cdots x_N$ まで連続的に変えた時、φ_0のnodal planeを横ぎる回数です。

磁場がない時は波動函数は実数にとることができます。そこでφ_0を実数にとつたとしますと、$\overline{\varphi}_S$ はもつと簡単に

$$\overline{\varphi}_S (x_1 \cdots\cdots x_N) = | \varphi_0 (x_1 \cdots\cdots x_N) | \tag{9}$$

としてかまいません。

(8)または(9)で定義された$\overline{\varphi}_S$はφ_0のnodal planeの上で函数の値は0となり、planeに垂直な方向の一次微分は不連続となります。$\overline{\varphi}_S$ でHの期待値を計算しましよう。積分をnodal plane以外の領域と、nodal planeの近傍領域（nodal planeを含む体積→0の領域）とに分けますと、前者では$\overline{\varphi}_S$はいわばlocal にHの固有函数となつておりますので積分はE_0 となり、後者ではポテンシヤルVをはさんだ項は消えて、

$$< \overline{\varphi}_S | H | \overline{\varphi}_S > E_0$$
$$+ \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{N} \int \overline{\varphi}_S^* (x_1 \cdots x_N) (i\nabla_i - \frac{e}{c} A(x_i))^2 \overline{\varphi}_S (x_1 \cdots x_N) dx_1 \cdots dx_N \tag{10}$$

第二項の積分はnodel planeの近傍領域で行います。第二項の中で例えば$(i\nabla_1 - \frac{e}{c} A(x_1))^2$をはさんだ項を考えてみましよう。まず$x_1$ について積分しますと、singularになるのは$\overline{\varphi}_S$をnodal planeに垂直方向に二度微分したものですが、それとてもたかだかδ函数を与えるだけです。しかしそこでは$\overline{\varphi}^*$ が0ですから、結局積分は消えて

$$< \overline{\varphi}_S | H | \overline{\varphi}_S > = E_0 \tag{11}$$

が得られます。

一方、波動函数をすべての粒子の座標の交換について対称と制限した時の基底エネルギーをE_S としますと、変分原理により

$$< \overline{\varphi}_S | H | \overline{\varphi}_S > \geqq E_S \tag{12}$$

ところが、E_0 はE_S よりもゆるい制限のもとでの最低エネルギーでしたから、

これまた変分原理により、

$$E_0 \leqq E_S \tag{13}$$

$$\therefore\ E_0 = E_S \tag{14}$$

(14) の意味するのは、φ_0がはじめから対称な函数であつたか、あるいは対称な状態と、反対称なものを含む状態とが縮退しているか、どちらかであるということです。いずれにしても、ハミルトニアン(7)について定理は証明されました。

(7)では簡単のため相互作用は粒子の座標だけによると仮定しましたが、ここまで来れば、相互作用が粒子の速度による場合でもそれが電磁的相互作用がある場合のように二回微分の和で書けるのであれば、上の証明がそのまま拡張できるのは自明です。ハミルトニアンが三次以上の微分を含むと、上の証明は適用できなくなりますが、私たちがあつかう問題ではそんなことはまずありませんので、実際上定理は証明されたとしてよいかも知れません。

4° 応用例、応用してはいけない例

「例1　ハミルトニアンがスピンによらず、また運動量の三次以上の項を含まぬならば、二ケのフエルミオン（スピン ½）の基底状態は singlet である」

singlet では波動函数のスピン部分が反対称ですから座標部分は対称であり、triplet ではスピン部分が対称で座標部分が反対称です。ハミルトニアンがスピンによりませんから、前節で証明した定理により、座標部分が対称な singlet が基底状態となります。この場合もちろん粒子は任意の外力のポテンシャルの中を運動していてもよく、相互作用は粒子の交換について対称でさえあれば、どんな形をしていてもかまいません。

「例2　最外殻に二ケの電子をもつ原子、の基底状態　は singlet である。」

閉殻の電子の影響をポテンシャルにおきかえたとすれば、問題は例1に帰着して上のような結論になります。しかし、例えば最外殻がp軌道の場合には、フントの規則によりますと基底状態は triplet になり、この結論は事実に反します。

悪いのはもちろん閉殻の電子をポテンシャルのもととだけ考えたことです。ただのポテンシャルであれば、その外側にできる一番エネルギーの低い一電子状態は10でも示したようにs軌道のはずです。しかしそれをとらずに原子の問題でp軌道をとるというのは、sは閉殻の電子が使用済みだつたからでした。このように電子のとり得る波動函数に制限が加わりますと、とり得る函数は完全系をつくらなくなつてしまいます。そこでは定理の証明に使つた変分原理はも早成り立たないのです。2°，3°で使つた$\overline{\varphi}_S$のようにsingularな函数が、許される函数だけで展開できる保証はなく、(12) は一般に成り立ちません。特にp軌道に二ケつめるといつた風に有限な函数空間の中だけで考えるとすれば、$\overline{\varphi}_S$がその函数空間からはみ出ているのは自明でしよう。

同じような事情は固体のバンド電子を考える時にもおこります。固体内の電子を考える時、すべての電子を原子核からはがして、原子核のつくるポテンシャルの中を運動する多電子系として考えると、そのような系のハミルトニアンについて定理が成り立つのは明かです。しかしこれでは問題が非現実的すぎて、定理は何の役にも立ちません。そこで、一つのバンドに注目して、その中の電子の問題を考えるとしますと、私たちは制限された函数空間の中で考えることになりますので、3°の証明は通用しなくなります。

5° ハミルトニアンがnon-local な場合

上の例のように、波動函数を限られた完全系をなさぬ一体状態のみを素材として組立てることにした場合、このような一体状態を空間の点の様に見なせば問題をこれらの点がつくるdiscreteな空間で基底状態を求める問題と考えることができます。但し、その場合、ハミルトニアンはこれらの一体状態について一般に対角的でありませんので、discreteな空間におけるnon-local なハミルトニアンをあつかうことになります。

固体で一つのバンドの中にある電子を考える時は、ベースにワニア函数をとりますと、電子がとり得る点は結晶の格子点となり、このような見方の意味は物理的にもハツキリします。この場合、運動エネルギーに当るハミルトニアンの一体部分は、電子を一つの格子点から他の格子点にうつすnon-local なものとなり、相互作用の方も一般にnon-local です。

物性理論研究室

一体部分がnon-local だということは、その部分を対角化して一体のエネルギーを求めた時、その運動量依存性が単純なk^2 ではなくていろいろな場合がおこるということに現れてきます。いま、s バンドでエネルギーの一番低い一体の状態がp重に縮退していたとしましよう。p はモデル化された問題（例えば、transferを最隣接格子点のみで考える）では$N^{\frac{1}{3}}$（N は格子点の数）のオーダーになることもあります。粒子数n がn<p の場合を考えてみます。この時は相互作用がなければ、基底エネルギーはボーズ粒子の場合とフェルミ粒子の場合で等しくなります。さて、そこで粒子間にδ函数型、すなわち粒子が二ケ同じ格子点にきた時にだけ作用するような反撥力が働いたとします。フエルミ粒子の場合は、もともとパウリ原理で同じ格子点に二ケの粒子は来れないのですから、このような相互作用はあつてもなくても同じで、基底エネルギーはfree の場合と変りません。ボーズ粒子の場合は、このような相互作用によつても状態は変わり、基底エネルギーも変化します。その変化の向きは、1°で証明したlemma から明かなように正になります。すなわち、この場合はボーズ系の基底エネルギーはり上になります。

この例からわかりますように、ハミルトニアンがnon-local ですと定理は一般には成り立ちません。しかし、non-local であつても成り立つ場合もまた沢山ありますから、おそらくハミルトニアンに対する何か条件があつて、その条件がみたされれば定理は成り立つということになっているのであろうと思われます。それでは、その条件とは一体どんなものであるのか、いまの私たちは答をもつておりません。

以上、私たちがやりました議論は、どこか教科書にでものつているわかりきつた事なのでしようか？文献など御存知の方がありましたら、お教えいただければ幸いです。